

## سنتز احتراقی نانوکامپوزیت $TiB_2-TiC$ با استفاده از دو فرمولاسیون شیمیایی متفاوت

بهزاد امینی کیا، سید علی طبیبی فرد\* و امیرعلی یوزباشی

کرج - مشکین دشت - پژوهشگاه مواد و انرژی کرج

تاریخ ثبت اولیه: ۱۳۸۹/۱۰/۱۴، تاریخ دریافت نسخه اصلاح شده: ۱۳۸۹/۱۱/۱۸، تاریخ پذیرش قطعی: ۱۳۸۹/۱۲/۲۸

### چکیده

نانوکامپوزیت‌های  $TiB_2-TiC$ ، امروزه به عنوان یکی از عمده‌ترین مواد در ساخت ابزارهای برش و پوشش‌های مقاوم به سایش مورد توجه قرار گرفته‌اند. روش SHS به عنوان یکی از متداول‌ترین و با صرفه‌ترین روش‌ها جهت ساخت کامپوزیت فوق مطرح است که می‌تواند با یک مرحله عملیات پیش آسیاکاری نیز همراه گردد. در تحقیق حاضر از دو فرمولاسیون شیمیایی متفاوت شامل  $(Ti+B_4C)$  و  $(TiO_2+H_3BO_3+Mg+C)$  جهت دستیابی به ترکیب یاد شده استفاده شد. اختلاط مواد اولیه مطابق با نسبت استوکیومتری به کمک آسیاب سیاره‌ای تحت زمان‌های ۱، ۳ و ۶ ساعت انجام گرفت. پودرهای یاد شده در یک قالب فولادی به شکل یک قرص فشرده با دانسیته نسبی ۵۵٪-۶۵٪ ساخته و سپس جهت سنتز به راکتور احتراق ارسال شدند. نمونه‌ها از طریق فرآیند SHS و تحت شرایط یکسان دمایی در  $1100^\circ C$  سنتز شدند. بررسی طیف XRD پودرهای سنتز شده نشان داد که افزایش زمان آسیاب میل ترکیبی مواد حاضر در نمونه‌ها را بطور قابل قبولی افزایش می‌دهد. این امر باعث کاهش اندازه ذرات شده و طبقاً افزایش سطح تماس و تقویت پدیده نفوذ و تسریع در سنتز هر چه مطلوب‌تر نانوکامپوزیت  $TiB_2-TiC$  را موجب می‌شود. در این تحقیق، زمان اثرپذیری پروسه آسیاب بر میزان تشکیل فازهای مطلوب، در مورد فرمولاسیون اول (TB) حدود ۶ ساعت و در مورد فرمولاسیون دوم (HT) حدود ۳ ساعت بود.

واژه‌های کلیدی: احتراقی خود گستر، SHS، کامپوزیت‌های زمینه سرامیکی، آسیاب پر انرژی،  $TiC$ ،  $TiB_2$ .

### ۱- مقدمه

سرامیک‌های تک ترکیب توجه زیادی را به خود جلب کرده است. کاربردها و بوریدها و فلزات انتقالی می‌توانند به عنوان نمونه‌ای از این سیستم‌های سرامیکی مطرح شوند [۱]. تهیه کامپوزیت از دو ترکیب دی براید تیتانیم

امروزه کامپوزیت‌های زمینه سرامیکی (CMCs) به واسطه بهبود قابل توجه مقاومت در برابر شکست ناگهانی به نسبت

\* عهده‌دار مکاتبات: سید علی طبیبی فرد

نشانی: کرج، مشکین دشت، پژوهشگاه مواد و انرژی، پژوهشکده مواد نو، آزمایشگاه نیمه هادی

تلفن: ۰۲۶۱-۶۲۰۴۱۳۱، دورنگار: ۰۲۶۱-۶۲۰۱۸۸۸، پست الکترونیکی: [a\\_tayebifard@yahoo.com](mailto:a_tayebifard@yahoo.com)

مهندسی و رسیدن به نانوکامپوزیتی از این دو ترکیب از طریق دو مخلوط واکنشی متمایز است.

## ۲- فعالیت‌های تجربی

در این پژوهش از دو فرمولاسیون متفاوت استفاده شد. مخلوط اول شامل پودرهای تیتانیوم فلزی (Ti) و پودر کاربید بور ( $B_4C$ ) و مخلوط دوم شامل پودرهای اکسید تیتانیوم ( $TiO_2$ )، اسید بوریک ( $H_3BO_3$ )، منیزیم (Mg) و نیز پودر گرافیت (C) بود. به منظور سهولت در امر مقایسه و نیز بررسی‌های فازی و ریزساختاری، مخلوط واکنشی اول را به اختصار با (TB) و مخلوط دوم را با (HT) نشان دادیم. مشخصات کامل مواد مصرفی در تحقیق حاضر را در جدول (۱) می‌توان مشاهده نمود.

جدول ۱: مشخصات مواد اولیه به کار گرفته شده در این پژوهش.

Art.No	شرکت	دانه بندی ( $\mu m$ )	خلوص (%)	ماده اولیه
1.12379	Merck	-۱۵۰	۹۸	تیتانیوم (Ti)
1.05815	Merck	-۱۰۰	۹۸/۵	منیزیم (Mg)
10-1056	Merck	-۵۰	۹۹/۵	گرافیت (C)
378100	Aldrich	-۲۰۰	۹۹	کاربید بور ( $B_4C$ )
1.00808	Merck	-۲۰۰	۹۵	اسید بوریک ( $H_3BO_3$ )
165.050	Merck	-۲۰۰	۹۸	اکسید تیتانیوم ( $TiO_2$ )

در مرحله اول این پژوهش، مخلوط‌های واکنشی با استفاده از یک دستگاه آسیاب گلوله‌ای سیاره‌ای، تحت عملیات آسیاب مکانیکی قرار گرفتند. جهت سنتز نانوکامپوزیت  $TiB_2-TiC$ ، مواد اولیه پس از توزین برابر با محاسبات استوکیومتری مربوطه ( $3Ti+B_4C \approx TB$ ) و ( $2TiO_2+2H_3BO_3+7Mg+C$ ) درون کپ‌های مجزا ریخته شده و پس از دمش گاز آرگون، شیرهای خروجی و سپس ورودی بسته شد. کپ‌هایی از جنس فولاد زنگ نزن و با حجم ۱۵۰ cc انتخاب شد و گلوله‌هایی نیز از همین جنس

( $TiB_2$ ) و کاربید تیتانیوم ( $TiC$ ) به روش معمول متالورژی پودر با توجه به اینکه نقطه ذوب این ترکیبات بسیار بالاست (نقطه ذوب  $TiC$  برابر  $3140^\circ C$  و نقطه ذوب  $TiB_2$  برابر  $2900^\circ C$ ) [۲] و شامل پیوندهای کوالانسی بسیار مستحکم هستند، مستلزم اعمال دماهای بسیار بالا به همراه اعمال فشار بر نمونه‌ها حین سینترینگ (پرس گرم) و زمان زیادی است که علاوه بر اتلاف انرژی و زمان زیاد در نهایت قطعات کامپوزیتی با ریزساختار نامناسب در نتیجه رشد افراطی دانه‌ها بدست می‌آید. از طرف دیگر روش SHS با قابلیت‌های بی‌بدیل خود، توانایی سنتز همزمان این دو ترکیب را با حداقل مصرف انرژی، زمان کوتاه واکنش، بازدهی بالای فرآیند و خلوص بالای محصول هم دارد. بطوریکه محصول هموزن و ریزدانه‌تری به دست می‌آید [۳-۸]. روش مرسوم که برای رسیدن به نانوساختارها و من جمله تهیه نانوکامپوزیت  $TiB_2-TiC$  اجرا می‌شود، روش آلیاژسازی مکانیکی (MA, Mechanical Alloying) است. این روش در عین حال که توانایی‌های خود را در رسیدن به ترکیبات فراپایدار اثبات کرده است، لیکن مشکلاتی را نیز فرا روی محققین قرار داده است. برای مثال سنتز طیف وسیعی از فازهای واسطه به همراه فاز اصلی، ورود ناخالصی‌های ناشی از گلوله‌ها و کاپ، انرژی بر بودن و طولانی بودن فرآیند. برای جبران این نقایص اخیراً فناوری که در حقیقت تلفیقی از آلیاژسازی مکانیکی و SHS (Self-Propagating High-Temperature Synthesis) است امتحان شده است و اتفاقاً در عین حال که مزایای MA در نیل به ساختارها را به همراه دارد از ویژگی‌های مثبت SHS از جمله زمان کوتاه واکنش و مصرف انرژی پایین نیز استفاده می‌کند. این روش با عبارت MASHS یا Mechanically Activated SHS معرفی می‌شود [۳].

هدف از انجام این تحقیق سنتز همزمان نانوکامپوزیت  $TiB_2-TiC$  به روش MASHS و با استفاده از دو فرمولاسیون شیمیایی متفاوت و مقایسه این دو با هم به کمک بررسی‌های فازی و ریزساختاری بود. همچنین در این راستا تأثیر زمان فعال‌سازی مواد اولیه هر یک از این دو فرمولاسیون بر ویژگی‌های فرآیند نیز بررسی شد. نوآوری این پژوهش تلاش در جهت سنتز همزمان دو ترکیب نوین

ترمودینامیکی مربوطه [۱۰] و به کمک فرمول زیر پیش از انجام آزمایشات محاسبه شد:

$$-\Delta H^{\circ}_{f, T_0} = \int_{T_0}^{T_{ad}} \Delta Cp \, dT \quad (1)$$

در این فرمول ( $\Delta Cp$ ) مجموع ظرفیت گرمایی ویژه محصولات، ( $T_0$ ) دمای اولیه محیط و  $\Delta H$  آنتالپی هر یک از واکنش‌های یاد شده است. این دما برای فرمولاسیون (TB) برابر ( $T_{ad} = 3225K$ ) و برای فرمولاسیون (HT) برابر ( $T_{ad} = 3104K$ ) بود. شرط فوق در مورد این دو واکنش برقرار است، لذا واکنش‌های فوق قابلیت انجام شدن به صورت SHS را دارند.

شکل‌های (۱) و (۲) نمودار (H-T) را به ترتیب برای فرمولاسیون‌های (TB) و (HT) نشان می‌دهند. منحنی‌هایی از این دست، برای واکنش‌هایی که به صورت SHS انجام می‌شوند به کار گرفته می‌شوند. نمودار مذکور به کمک نرم افزار (Factsage) [۱۱] و با استفاده از داده‌های ترمودینامیکی، رسم شده است. این نمودار از دو منحنی هم راستا تشکیل شده است که یکی مجموع آنتالپی مواد اولیه (واکنشگرها) یا همان ( $\sum H(\text{Reactants})$ ) و دیگری مجموع آنتالپی مواد محصول یا همان ( $\sum H(\text{Products})$ ) را نشان می‌دهد. همان‌طور که در شکل (۱) مشخص است، در شاخه ( $\sum H(\text{Reactants})$ )، سه شکستگی وجود دارد. این شکستگی‌ها به ترتیب در  $880^{\circ}C$  (دمای مربوط به استحاله  $Ti_{(a)} \rightarrow Ti_{(b)}$ )،  $1660^{\circ}C$  (دمای مربوط به نقطه ذوب  $Ti$ ) و نهایتاً در  $2445^{\circ}C$  (دمای مربوط به نقطه ذوب  $B_4C$ ) دیده می‌شوند.

در صورت تحقق شرایط بی دررو (آدیاباتیک)، در حین انجام واکنش به دمای ( $T_{ad} = 3225K$ ) خواهیم رسید و ذوب مواد اولیه و تشکیل فاز مذاب در حین فرآیند صورت خواهد گرفت.

و با ابعاد ۱۰-۱۵ mm جهت انجام عملیات آسیاب مکانیکی مورد استفاده قرار گرفت. از نسبت جرمی گلوله به پودر ۱۵ به ۱ (BPR:15:1) استفاده شد. در عین حال فقط حدود ۲۵٪ از حجم کاپ توسط مواد و گلوله‌ها اشغال گشت. تدبیر فوق از این بابت اتخاذ شد تا گلوله‌های آسیاب (که وظیفه خردایش مواد اولیه را دارند)، فضای لازم را جهت تحرک داشته و بتوانند در هرچه ریزتر نمودن مخلوط پودری موثرتر واقع شوند. گلوله‌ها و کاپ‌ها از جنس فولاد زنگ نزن سخت کاری شده و در ابعاد ۱۰، ۱۵ و ۲۰ میلی‌متر (برای بالا بردن بازده آسیاب) انتخاب شدند. با توجه به گزارش‌های موجود در کارهای مشابه صورت گرفته، سرعت آسیاب ۲۵۰ دور بر دقیقه انتخاب شد. فرآیند آسیاب برای زمان‌های ۱، ۳ و ۶ ساعت طراحی گردید. مقدار ۲٪ وزنی اسید استئاریک به عنوان عامل کنترل کننده فرآیند (PCA, Process Control Agency)، نیز به مخلوط‌های فوق افزوده شد. جهت اطمینان از عدم اکسید شدن مواد، کاپ درون محفظه با اتمسفر خنثی (Glove Box) باز و نمونه برداری شد. پودر به دست آمده از مرحله آسیاب جهت ساخت قطعه، به کمک قالبی استوانه‌ای شکل به قطر ۱۰ mm و با استفاده از فشار ۳۰۰ MPa پرس گردید. در این پژوهش از یک کوره تیوبی (که تا دمای  $1100^{\circ}C$  پیش گرم شده بود) به عنوان راکتور احتراق استفاده شد. محصول جهت بررسی ریز ساختاری و فازی، تحت آنالیز XRD و SEM قرار گرفت.

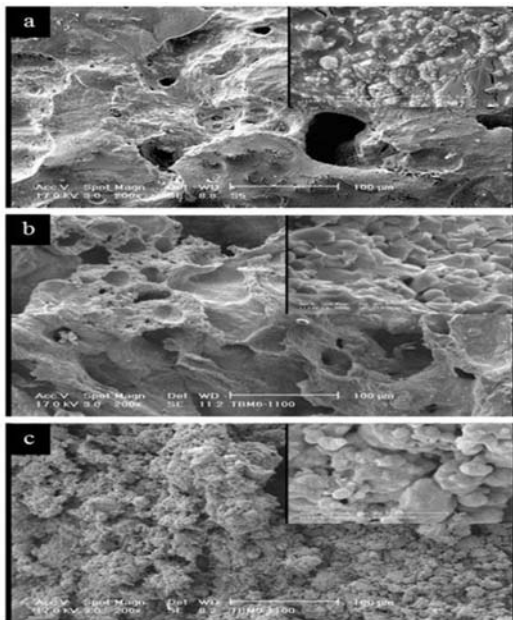
### ۳- نتایج و بحث

#### ۳-۱- تحلیل ترمودینامیکی

برای اینکه یک واکنش شیمیایی قابلیت انجام به صورت SHS را داشته باشد باید دمای آدیاباتیک متناظر با آن بیش از  $1800K$  باشد [۹]. شرط فوق در واکنش‌های به کار گرفته شده در این پژوهش برقرار است. دمای آدیاباتیک ( $T_{ad}$ ) این دو واکنش با استفاده از داده‌های



آسیاب مکانیکی بر روی پروسه MASHS برابر با ۶ ساعت آسیاب است چرا که پس از این مدت پیک های متناظر با  $TiC$  و  $TiB_2$  به شدت رشد کرده و تبدیل به ترکیبات اصلی و عمده در محصول نهایی شده اند. محاسبه اندازه بلورک های  $TiC$  و  $TiB_2$  به کمک رابطه شرر در نمونه سنتز شده (در دمای  $1100^\circ C$ ) با ۶ ساعت آسیاب (که به عنوان نمونه بهینه در این فرمولاسیون شناخته شد)، به ترتیب  $93.7\text{ nm}$  و  $59.4\text{ nm}$  را به دست داد. شکل (۴) تصاویر SEM از سطح شکست نمونه هایی را که ۱، ۳ و ۶ ساعت پیش اکتیو شده و سپس در رآکتور احتراقی سنتز شده اند را در دو بزرگنمایی مختلف (بزرگنمایی ۲۰۰ و ۵۰۰۰ برابر) نشان می دهد.



شکل ۴: تصاویر SEM از سطح شکست نمونه هایی با: (a) ۱ و (b) ۳ و (c) ۶ ساعت آسیاب مکانیکی و سنتز شده در دمای  $1100^\circ C$  در دو بزرگنمایی مختلف (بزرگنمایی ۲۰۰ و ۵۰۰۰ برابر) (TB).

همانطور که در شکل (۴) دیده می شود، در مقایسه با دو نمونه نخست (نمونه های ۱ و ۳ ساعت آسیاب شده (b,a))، نمونه ۶ ساعت آسیاب شده (c) از ریزساختار ریزتر و یکپارچه تری تشکیل شده و اینها بر وجود فاز مایع حین سنتز دلالت دارد. با توجه به وجود تیتانیوم (Ti) به عنوان یکی از مواد اولیه واکنش گر و نقطه ذوب آن ( $1660^\circ C$ ) فرض تولید فاز مایع حین سنتز می تواند قابل قبول باشد. از

دمای آدیاباتیکی که در بالا بدان اشاره شد، با مقدار گزارش شده توسط Klinger مطابقت دارد [۱]. از سوی دیگر با استفاده از نرم افزار فوق و بانک داده های ترمودینامیکی آن، مقادیر تغییرات انرژی آزاد و نیز تغییرات آنتالپی تشکیل مربوط به معادله  $(3Ti+B_4C \rightarrow TiC+2TiB_2)$  به دست آمد.

این مقادیر به ترتیب  $(KJ/mol) -668$  و  $(KJ/mol) -680$  محاسبه شد که دال بر انجام پذیری و به شدت گرمازا بودن این واکنش دارد. در شکل (۲) نیز نمودار (H-T) فرمولاسیون دوم  $(HT \approx 2TiO_2+2H_3BO_3+7Mg+C)$  دیده می شود. در اینجا در شاخه  $(\sum H(Reactants))$  سه شکست دیده می شود.

این شکستگی ها به ترتیب در  $450^\circ C$  (دمای مربوط به نقطه ذوب  $B_2O_3$ )،  $650^\circ C$  (دمای مربوط به نقطه ذوب Mg) و نهایتاً در  $1843^\circ C$  (دمای مربوط به نقطه ذوب  $TiO_2$ ) اتفاق افتاده اند. در اینجا نیز در صورت تحقق شرایط بی دررو، به دمایی در حدود  $(T_{ad}=3104\text{ K})$  خواهیم رسید و ذوب مواد اولیه و تشکیل فاز مذاب در حین فرآیند صورت خواهد گرفت. تغییرات انرژی آزاد و آنتالپی  $(TiO_2+2H_3BO_3+7Mg+C \rightarrow TiC+TiB_2+7MgO+3H_2O)$  به ترتیب  $(J/mol) -1468.58$  و  $(kJ/mol) -1512.68$  محاسبه شدند که بر انجام پذیری و به شدت گرمازا بودن این واکنش دلالت دارد.

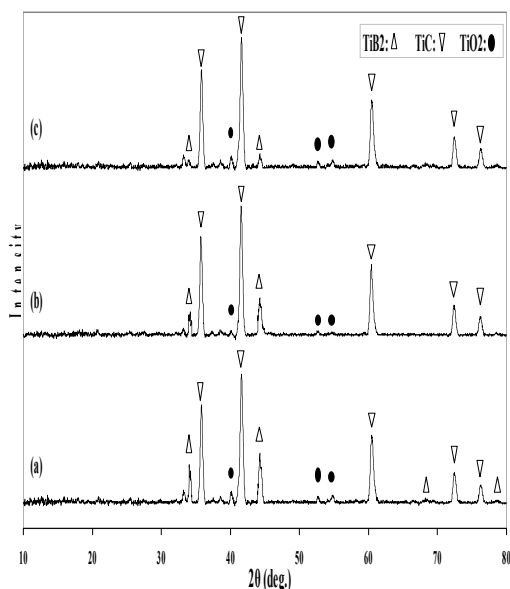
### ۳-۲- بررسی فازی و ریزساختاری

#### ۳-۲-۱- فرمولاسیون اول $(TB \approx 3Ti+B_4C)$

شکل (۳) الگوهای پراش پرتو X (XRD) پودرهایی را که تا ۶ ساعت آسیاب شده و سپس در  $1100^\circ C$  در رآکتور احتراق، سنتز شده اند را نشان می دهد.

نکته قابل توجهی که در این شکل (شکل ۳) می توان مشاهده کرد این است که در نمونه های تا ۳ ساعت آسیاب شده، فرآیند MASHS نتوانسته است در سنتز محصولات اصلی واکنش ( $TiC$  و  $TiB_2$ )، توفیقی داشته باشد و شدت پیک های متناظر با این مواد در مقایسه با مواد اولیه مصرف نشده ( $Ti$  و  $B_4C$  باقیمانده)، بسیار ناچیز است. به بیان ساده تر مدت زمان لازم جهت اثرگذاری عملیات

قرار گرفته‌اند را مشاهده کرد. همانگونه که از این شکل می‌توان فهمید، در بین سه نمونه، نمونه ۳ ساعت آسیاب شده را می‌توان بطور ترجیحی به عنوان نمونه بهینه شناسایی کرد (در این نمونه میزان ترکیب  $TiO_2$  باقی مانده کمتری را نسبت به دو نمونه دیگر می‌توان شناسایی کرد).



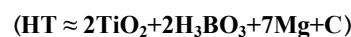
شکل ۵: الگوهای XRD نمونه‌های (a) HT، (b) ۱ و (c) ۳ و ۶ ساعت آسیاب شده و سنتز شده در  $1100^{\circ}C$ .

اندازه بلورکهای  $TiB_2$  و  $TiC$  به کمک رابطه شرر در نمونه سنتز شده با ۳ ساعت آسیاب (که به عنوان نمونه بهینه در این فرمولاسیون شناخته شد)، به ترتیب  $96/1$  nm و  $69/7$  nm به دست آمد. شکل (۶) تصاویر SEM نمونه بهینه (HT) را در دو بزرگنمایی مختلف (بزرگنمایی ۲۰۰ و ۵۰۰ برابر) نشان می‌دهد. همانطور که دیده می‌شود، محصول از ریزساختار بسیار ریز و یکپارچه‌ای تشکیل شده است.

در عین حال گرد شدگی و ذوب موضعی دانه‌ها و تشکیل یک لایه آمورف رویشان، دلالت بر تشکیل فاز مایع حین سنتز است. با توجه به وجود منیزیم (Mg) به عنوان یکی از مواد اولیه واکنشگر در فرمولاسیون اولیه و نقطه ذوب نسبتاً پایینش ( $650^{\circ}C$ ) بنابراین فرض تولید فاز مایع حین سنتز احتراقی می‌تواند قابل قبول باشد.

سوی دیگر شکل (۴-۵) حاکی از ریزساختار متخلخل و نسبتاً یکنواختی است که در آن دانه‌ها از نظر اندازه و شکل ظاهری تشابه زیادی به یکدیگر دارند. توزیع هموزن و یکنواخت تر تخلخل‌ها و ریزتر شدن اندازه آنها نکته دیگری است که در اینجا می‌توان بدان اشاره کرد. در اینجا ذوب موضعی مرز دانه‌ها به خوبی دیده می‌شود. ریزساختار مشاهده شده را می‌توان به نوعی هموزن دانست؛ دانه‌های ریز و نسبتاً هم اندازه پدیده‌ای است که به وضوح قابل تشخیص است.

### ۳-۲-۲- فرمولاسیون دوم



نمونه‌های مربوط به فرمولاسیون دوم پس از سنتز احتراقی، تحت یک مرحله فرآیند لیچینگ شیمیایی قرار گرفتند تا  $MgO$  و دیگر ترکیبات حاوی منیزیم از قبیل  $Mg_2TiO_4$  و  $MgB_2O_3$  که در حین فرآیند سنتز تولید می‌شوند از محصول نهایی زدوده شوند. اصولاً دو ترکیب  $Mg_2TiO_4$  و  $MgB_2O_3$  در نتیجه سنتز احتراقی ناقص تشکیل می‌شوند و  $MgO$  تولیدی، با مواد اولیه باقیمانده (که در واکنش احتراقی شرکت نکرده‌اند) از قبیل  $TiO_2$  و  $H_3BO_3$  محصولات جانبی جدید و نامطلوبی را تولید می‌کنند که باید از ترکیب نهایی حذف شوند. فرآیند لیچینگ به کمک محلول اسید کلریدریک رقیق شده ( $HCl$ ) ۲ مولار به مدت نیم ساعت و در دمای  $90^{\circ}C$  درون یک هیتر مگنت انجام شد.

در نمونه ۱ ساعت آسیاب شده و سنتز شده در  $1100^{\circ}C$  علاوه بر  $TiB_2$  و  $TiC$ ، مقداری فاز  $TiO_2$  باقیمانده و  $Ti_2B_5$  در نمونه ۳ ساعت آسیاب شده نیز مقدار ناچیزی B آزاد و واکنش نداده مشاهده گشت. مورد فوق در مورد نمونه ۶ ساعت نیز تا حدودی دیده شد. در عین حال هیچ اثری از Mg (به عنوان عامل احیای  $H_3BO_3$  و  $TiO_2$ ) و ترکیباتی از آن در هیچ یک از نمونه‌های لیچ شده دیده نشد که نشان از بهینه بودن پارامترهای انتخاب شده (غلظت، زمان و دمای لیچ) برای عملیات لیچینگ را دارد. در شکل (۵) می‌توان الگوی XRD نمونه‌های فرمولاسیون دوم (HT) را که ۱، ۳ و ۶ ساعت آسیاب شده و سپس در دمای  $1100^{\circ}C$  سنتز شده و تحت لیچینگ شیمیایی

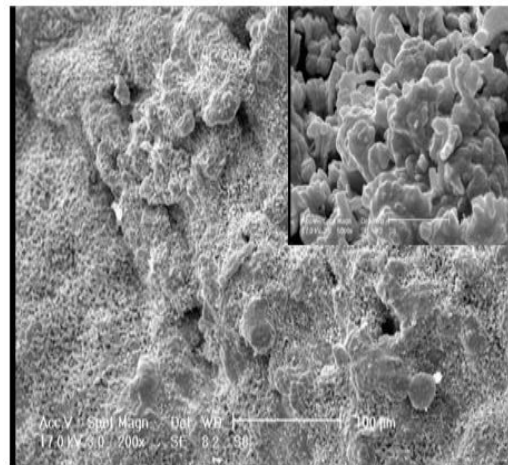
اندازه بلورک‌های  $TiB_2$  و  $TiC$  در نمونه سنتز شده با ۳ ساعت آسیاب (نمونه بهینه)، به ترتیب برابر  $96/1$  nm و  $69/7$  nm را به دست داد.

تصاویر SEM مربوط به نمونه بهینه حاکی از ریزساختاری بسیار ریز و یکپارچه بود. در عین حال گرد شدگی و ذوب موضعی در سطح دانه‌ها و تشکیل یک لایه آمورف روی آنها، دلالت بر تشکیل فاز مذاب حین سنتز داشت.

با مقایسه نتایج حاصل از این دو فرمولاسیون متمایز می‌توان گفت که سنتز نانوکامپوزیت  $TiB_2-TiC$  از طریق فرمولاسیون دوم هر چند با مدت زمان آسیاب اولیه کمتری همراه شد ولی در عین حال با دور ریز بیشتری از مواد اولیه نیز همراه بود و علاوه بر این در مقایسه با فرمولاسیون اول ( $3Ti+B_4C$ )، میزان فاز  $TiB_2$  کمتری نیز در اینجا سنتز شد چرا که بخشی از این فاز در حین عملیات لیچینگ شیمیایی (به دلیل حساسیت غیر قابل اجتناب  $TiB_2$  نانومتريک به هرگونه عملیات لیچ) از محصول نهایی خارج گشت. با این حال، تولید نانوکامپوزیت  $TiB_2-TiC$  از طریق مخلوط واکنشی ( $H_3BO_3+TiO_2+Mg+C$ ) در مقیاس صنعتی به دلیل قیمت بسیار پایین مواد اولیه این فرمولاسیون در مقایسه با مخلوط واکنشی ( $3Ti+B_4C$ ) توصیه می‌شود. در عین حال در مواردی که خلوص محصول نهایی از اهمیت و حساسیت ویژه‌ای برخوردار باشد، بهره‌گیری از مخلوط ( $3Ti+B_4C$ ) ترجیح داده می‌شود و می‌تواند جایگزین مناسبی برای سنتز این نانوکامپوزیت از طریق مواد اولیه عنصری گردد که به شدت گران و هزینه‌بر است.

## مراجع

- [۱] ژامک نورمحمدی، "مقدمه‌ای بر کامپوزیت"، تهران: انتشارات امیر کبیر، ۱۳۸۲، ص ۶۳-۴۵.
- [2] D. Vallauri, I.C. Atias Adrian, A. Chrysanthou, *Journal of the European Ceramic Society*, **28**, 2008, 1697.
- [3] F. Charlot, F. Bernard, E. Gaffet, D. Klein, J.C. Niepce, *Acta mater.*, **47**, 1999, 619.
- [4] F. Charlot, E. Gaffet, B. Zeghmati, F. Bernard, J.C. Niepce, *Materials Science and Engineering A*, **262**, 1999, 279.
- [5] P. Mossino, *Ceramics International*, **30**, 2004, 311.
- [6] S. Paris, E. Gaffet, F. Bernard, Z.A. Munir, *Scripta Materialia*, **50**, 2004, 691.
- [7] G. Cabouro, S. Chevalier, E. Gaffet, Yu Grin, F. Bernard, *Journal of Alloys and Compounds*, **465**, 2008, 344.



شکل ۶: تصویر SEM نمونه (HT) سنتز شده در دمای  $1100^\circ C$  که به مدت ۳ ساعت تحت آسیاب قرار گرفته بود (نمونه بهینه) در دو بزرگنمایی مختلف (بزرگنمایی ۲۰۰ و ۵۰۰۰ برابر).

## ۴- نتیجه‌گیری

### ۴-۱- فرمولاسیون اول ( $3Ti+B_4C$ )

محاسبه اندازه بلورک‌های  $TiB_2$  و  $TiC$  به کمک رابطه شرر در نمونه سنتز شده (در دمای  $1100^\circ C$ ) با ۶ ساعت آسیاب (که به عنوان نمونه بهینه در این تحقیق شناخته شد)، به ترتیب  $93/7$  nm و  $59/4$  nm را به دست داد. تصاویر SEM حاکی از ریزساختار متخلخل نمونه‌ها بود که افزایش مدت زمان آسیاب کاری، ذوب موضعی سطح دانه‌ها و ایجاد نوعی همگونی و یکنواختی در اندازه ذرات را باعث شد.

### ۴-۲- فرمولاسیون دوم ( $2TiO_2+2H_3BO_3+7Mg+C$ )

سنتز پودر با سه زمان آسیاب مختلف (۱، ۳، ۶ ساعت) در  $1100^\circ C$  نتایج نسبتاً مشابهی به دست داد. هیچ اثری از Mg (به عنوان عامل احیا) و ترکیباتی از آن در هیچ یک از نمونه‌های لیچ شده دیده نشد که نشان از بهینه بودن پارامترهای انتخاب شده (غلظت، زمان و دمای لیچ) برای عملیات لیچینگ را دارد.

زمان ۳ ساعت یک زمان بهینه جهت آسیاب مخلوط واکنشی  $H_3BO_3+TiO_2+Mg+C$  جهت سنتز نانوکامپوزیت  $TiB_2-TiC$  شناخته شد چرا که میزان  $TiO_2$  باقیمانده در آن بسیار کمتر از دیگر نمونه‌ها بود.

- [10] O. Knacke, K. Hesselmann, "Thermochemical properties of inorganic substances", 2nd ed. vols. 1&2. Berlin: Springer; 1991.
- [11] C.W. Bale, A.D. Pelton, W.T. Thompson, Thermochemical Software for Windows TM, Thermfact Ltd., Montreal, Quebec.
- [12] L. Klinger, I. Gotman, D. Horvitz, *Mater. Sci. Eng. A*, **302**, 2001, 92.
- [۸] سید علی طیبی‌فرد، رحیم یزدانی‌راد، قاسم کاوه‌ای، اصغر کاظم‌زاده، "سنتر کامپوزیت های نانوساختار با ترکیب MoSi<sub>2</sub>-SiC به روش SHS"، همایش ملی مواد نو، پژوهشگاه مواد و انرژی، خرداد ۱۳۸۸.
- [9] E.Y. Gutmanas, I. Gotman, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **19**, 1999, 2381.